

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

C08B 1/00, D01F 2/00, 13/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07138

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

27. Februar 1997 (27.02.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT96/00150

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. August 1996 (16.08.96)

(30) Prioritätsdaten:

A 1398/95

18. August 1995 (18.08.95)

AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING  
AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-  
4860 Lenzing (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KALT, Wolfram [AT/AT];  
Waldstrasse 27/7, A-4860 Lenzing (AT). EICHINGER,  
Dieter [AT/AT]; Demmelleiten 24, A-4840 Vöcklabruck  
(AT). MANGENG, Bruno [AT/AT]; Dr.-Rudolf-Schuh-  
Strasse 25, A-4863 Seewalchen (AT). FIRGO, Heinrich  
[AT/AT]; Oberstadtgries 7/4, A-4840 Vöcklabruck (AT).

(74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22,  
A-1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR,  
BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE,  
HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,  
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG,  
US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

Veröffentlicht

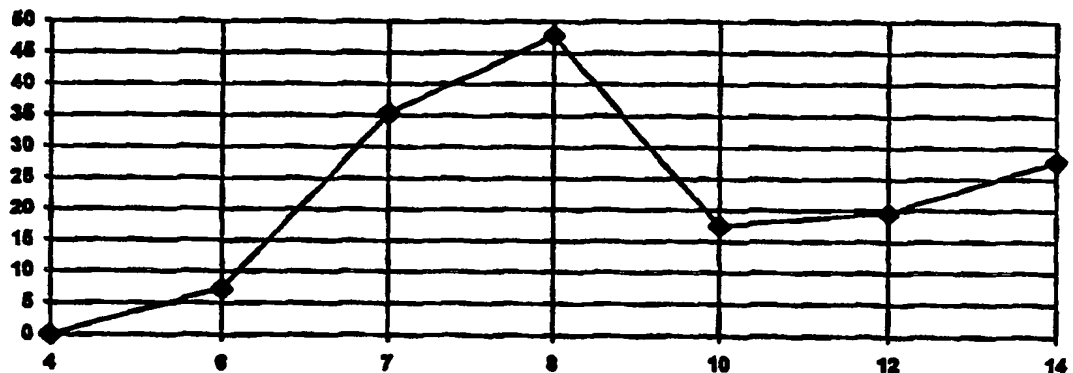
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR RE-USING AN AQUEOUS PROCESS FLUID FROM THE AMINE OXIDE PROCESS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG EINER WÄSSRIGEN PROZESSFLÜSSIGKEIT DES AMINOXIDVER-  
FAHRENS

(57) Abstract

The invention relates to a process for producing a solution of N-methyl morpholine-N-oxide in water, in which (a) an aqueous solution is used which contains N-methyl morpholine and morpholine and has a pH between 6.0 and 9.0, whereafter (b) said aqueous solution is treated with a peroxidic oxidising agent in order to oxidise N-morpholine to N-methyl morpholine-N-oxide.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid in Wasser, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte, daß (a) eine wäßrige Lösung vorgesehen wird, welche N-Methylmorpholin und Morpholin enthält und einen pH-Wert zwischen 6,0 und 9,0 aufweist, wonach (b) diese wäßrige Lösung mit einem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Aufarbeitung einer wäßrigen Prozeßflüssigkeit  
des Aminoxidverfahrens

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung einer wäßrigen Prozeßflüssigkeit des Aminoxidverfahrens, welche N-Methylmorpholin und Morpholin enthält.

Seit einigen Jahrzehnten wird nach Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper gesucht, welche das heute in großem Maßstab angewendete Viskoseverfahren ersetzen sollen. Als eine nicht zuletzt wegen einer besseren Umweltverträglichkeit interessante Alternative hat sich dabei herauskristallisiert, Cellulose ohne Derivatisierung in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper, z.B. Fasern, Folien und anderen Formkörpern, zu extrudieren. Solcherart extrudierte Fasern erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell. Unter einem organischen Lösungsmittel wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser sehr gut zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei in erster Linie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere Aminoxide sind z.B. in der EP-A - 0 553 070 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung formbarer Celluloselösungen ist z.B. aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper unter Anwendung tertiärer Aminoxide wird für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und der vorliegenden Patentansprüche allgemein als Aminoxidverfahren bezeichnet.

In der EP-A - 0 356 419 ist ein Aminoxidverfahren zur Herstellung spinnbarer Celluloselösungen beschrieben, welches als Ausgangsmaterial u.a. eine Suspension von Cellulose in

flüssigem, wäßrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Dieses Verfahren besteht darin, daß die Suspension in einem Dünnschichtbehandlungsapparat einstufig und kontinuierlich in eine formbare Lösung übergeführt wird. Die formbare Lösung wird schließlich in einem Formwerkzeug, z.B. einer Spinndüse, zu Filamenten versponnen, die durch ein Fällbad geführt werden.

Im Fällbad wird die Cellulose ausgefällt. Das tertiäre Aminoxid reichert sich im Fällbad an. Der Gehalt an Aminoxid im Fällbad kann dabei bis zu 30 Gew.-% betragen. Für die Wirtschaftlichkeit des Aminoxidverfahrens ist es von entscheidender Bedeutung, das Aminoxid möglichst vollständig zurückzugewinnen und neuerlich zur Herstellung einer formbaren Celluloselösung zu verwenden. Es ist somit erforderlich, aus dem Fällbad NMMO rückzugewinnen.

Mit dem Aminoxid reichern sich im Fällbad jedoch auch Abbauprodukte des Aminoxidverfahrens an. Diese Abbauprodukte können stark gefärbt sein und damit die Qualität der hergestellten cellulosischen Formkörper beeinträchtigen. Andere Stoffe wiederum können zusätzlich ein Sicherheitsrisiko darstellen, da das Aminoxid unter gewissen Bedingungen zu stark exothermen Zersetzungsreaktionen neigt und diese Zersetzungsreaktionen von bestimmten Stoffen induziert oder beschleunigt werden können. Diese Stoffe müssen vor der Konzentrierung und Abtrennung von NMMO aus dem aufzuarbeitenden Fällbad entfernt werden.

Nach dem Entfernen dieser unerwünschten Stoffe wird aus dem gereinigten Fällbad, welches gegebenenfalls mit anderen Prozeßwässern des Aminoxidverfahrens, wie z.B. Brüdenkondensaten, die bei der Herstellung der Celluloselösung anfallen, vereinigt wird, Wasser abgezogen. Dies kann beispielsweise durch Eindampfen geschehen. Im Sumpf dieser Eindampfung fällt hochkonzentriertes, wäßriges Aminoxid an, welches wieder in das Aminoxidverfahren rezykliert wird. Die

Brüden der Eindampfung bestehen hauptsächlich aus Wasser, in welchem aber auch erhebliche Mengen an N-Methylmorpholin, das hauptsächlich Abbauprodukt des NMMO, gelöst sind. Ferner sind in den Brüden auch NMMO und Morpholin zu finden. Die Brüden enthalten pro Liter typischerweise bis zu 100 mg NMMO, 240 mg N-Methylmorpholin und 30 mg Morpholin. Diese Brüden werden zweckmäßigerweise konzentriert, beispielsweise durch Umkehrosmose. Die erhaltene wäßrige Lösung enthält typischerweise bis zu 4 g NMMO, bis zu 10 g N-Methylmorpholin und bis zu etwa 1 g Morpholin.

Um die Verluste an NMMO möglichst gering zu halten, ist man bemüht, das N-Methylmorpholin wieder zu NMMO zu oxidieren. Dies gelingt beispielsweise mit einem peroxidischen Oxidationsmittel.

Ein Verfahren zur präparativen Herstellung von tertiären Aminoxiden durch Oxidation von tertiären Aminen ist beispielsweise aus der EP-A - 0 092 862 bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird das Aminoxid in einem wäßrigen Lösungsmittel mit molekularem Sauerstoff unter Druck oxidiert, welches Lösungsmittel einen pH-Wert aufweist, der etwa gleich hoch oder höher als der pKa-Wert des tertiären Amins ist.

Die DD-A - 259 863 betrifft die Herstellung wäßriger NMMO-Lösungen durch Oxidation von N-Methylmorpholin mit  $H_2O_2$  und Leiten der Reaktionslösung über eine oder mehrere Austauschersäulen, die mit sulfonatgruppenhaltigem Styrol/Divinylbenzol-Copolymerisat gefüllt sind, sowie durch Einstellen eines pH-Wertes der Lösung auf Werte zwischen 8 und 5 durch Zusatz von Phosphorsäure.

Bei einer Oxidation ist nachteilig, daß im Prozeßwasser vorhandenes Morpholin, welches als Verunreinigung mit den tertiären Aminen eingeschleppt wird, teilweise zu toxischem N-Nitrosomorpholin umgesetzt wird, welches sich im NMMO-Kreislauf unerwünscht anreichert. Bei den

Oxidationsreaktionen werden zusätzlich auch andere Nitrosamine gebildet.

Die Oxidation von N-Methylmorpholin mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu NMMO ist z.B. aus der EP-A - 0 254 803 bekannt. Aus der DE-A -4 140 259 ist die Herstellung von NMMO bekannt, bei welchem Verfahren die Bildung von Nitrosaminen hintangehalten wird, indem primäre und sekundäre Amine z.B. mit Säurehalogeniden abgefangen werden. Die EP-A - 0 320 690 beschreibt die Herstellung von im wesentlichen nitrosaminfreien Aminoxyden durch Oxidation mittels Peroxiden in Gegenwart einer Kombination von  $\text{CO}_2$ /Ascorbinsäure, welche als Nitrosamininhibitor wirkt. Aus der EP-A - 0 401 503 ist die Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser und einem Cosolvens, vorzugsweise ein Carbonsäureester, bekannt. Gemäß der FR-A - 8 808 039 wird die Oxidation unter Zusatz von  $\text{CO}_2$  durchgeführt, und gemäß der US-A - 5,216,154 wird die Oxidation zu NMMO in reiner  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

Die Hintanhaltung der Bildung von Nitrosaminen wird im Stand der Technik entweder nicht erreicht, oder sie wird durch Verbrauch der Ausgangsprodukte des N-Nitrosomorpholins oder durch Zusätze zur Verlangsamung der N-Nitrosomorpholin-Bildungsrate erzielt. Insbesondere in einem Aminoxydverfahren, welches einen geschlossenen Kreislauf darstellt, bedingt die Zugabe von diversen Chemikalien, wie z.B. Säurehalogenide oder Ascorbinsäure bzw. auch  $\text{CO}_2$ , zum Prozeß Probleme bei der Reinigung der Prozeßwässer, da die aus den zugesetzten Chemikalien stammenden Abbauprodukte aus dem Verfahren entfernt werden müssen. Bei vielen Chemikalien sind auch Sicherheitsaspekte in Bezug auf die Gefahr von Exothermien zu berücksichtigen. Daher sind alle diese Varianten für die Aufarbeitung von Prozeßwässern des Aminoxydverfahrens ungeeignet.

Die vorliegende Erfindung setzt sich daher zum Ziel, ein Verfahren zur Aufarbeitung von Prozeßwässern bereitzustellen, mit welchem auf einfache Weise N-Methylmorpholin zu NMMO



oxidiert wird, wobei eine Bildung des toxischen N-Nitrosomorpholins zurückgedrängt werden soll. Dies soll nicht mit chemischen Zusätzen bewirkt werden, welche z.B. Morpholin, das Ausgangsprodukt für die Bildung des N-Nitrosomorpholins, z.B. durch Derivatisierung abfangen. Die vorliegende Erfindung stellt sich ferner die Aufgabe, dieses Verfahren so auszugestalten, daß auch die geringen Mengen an N-Nitrosomorpholin, die sich während der Oxidation bilden, ohne chemische Zusätze weitgehend zerstört werden.

Das Ziel, ein Verfahren zur Aufarbeitung von Prozeßwässern bereitzustellen, mit welchem N-Methylmorpholin zu NMMO oxidiert wird, wobei die Bildung des toxischen N-Nitrosomorpholins zurückgedrängt wird, wird mit einem Verfahren erreicht, bei welchem

- (a) eine wäßrige Lösung vorgesehen wird, welche N-Methylmorpholin und Morpholin enthält und einen pH-Wert zwischen 6,0 und 9,0 aufweist, wonach
- (b) diese wäßrige Lösung mit einem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren.

Es hat sich gezeigt, daß es einfach durch pH-Einstellung des Oxidationsgemisches in den genannten Bereich möglich ist, die Bildung des toxischen N-Nitrosomorpholins zurückzudrängen und gleichzeitig ein Maximum an Oxidation von N-Methylmorpholin zu NMMO zu erreichen. Die pH-Abhängigkeit dieser beiden Reaktionswege ist in den beigefügten Abbildungen zu sehen.

Die Abbildung 1 zeigt die Ausbeute an gebildetem NMMO (% der Theorie) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung, wobei im Bereich zwischen 6,0 und 9,0 ein Maximum vorliegt, das im vorliegenden Beispiel etwa 50% ist. Die Abb. 2 zeigt die Konzentration (in ppb) an N-Nitrosomorpholin in der Lösung nach Oxidation in Abhängigkeit vom pH-Wert. Es ist zu sehen, daß ab einem pH-Wert von 8-9 die Bildung des

N-Nitrosomorpholins ansteigt und erst ab pH 10 ein Maximum erreicht. Indem nun erfindungsgemäß in der zu oxidierenden Lösung ein pH-Wert im Bereich zwischen 6,0 und 9,0 eingestellt wird, kann die Gewinnung von NMMO maximiert und gleichzeitig die Bildung des toxischen N-Nitrosomorpholins minimiert werden.

Es hat sich als äußerst vorteilhaft erwiesen, den pH-Wert der wäßrigen Lösung in den gewünschten Bereich zu bringen, indem die aufzuarbeitende Lösung über einen Kationenaustauscher geführt wird, welcher Morpholin absorbieren kann. Diese Maßnahme bewirkt zwei wichtige Effekte hinsichtlich der Reduzierung von Nitrosaminen. Durch den Kationenaustauscher wird Morpholin selektiv aus der Lösung entfernt, wodurch für die Neubildung von Nitrosaminen praktisch kein Morpholin mehr zur Verfügung steht. Durch die Abtrennung des im Vergleich zu den anderen Komponenten die höchste Basizität aufweisenden Morpholins wird zusätzlich der pH-Wert der Lösung eben in jenen Bereich gesenkt, in welchem die Bildung von NMMO hohe Werte erreicht, die Bildung von Nitrosaminen aber noch weiter gehemmt wird.

Der Kationenaustauscher weist zweckmäßigerweise Carboxylgruppen oder Sulfonsäuregruppen auf.

Das Ziel, das erfindungsgemäße Verfahren so auszugestalten, daß auch die geringen Mengen an N-Nitrosomorpholin, die sich während der Oxidation bilden, ohne chemische Zusätze weitgehend zerstört werden, kann erreicht werden, indem die wäßrige Lösung während oder nach der Behandlung mit dem peroxidischen Oxidationsmittel mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist.

Es hat sich gezeigt, daß durch die bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, den pH-Wert mittels eines Kationenaustauschers einzustellen, eine Neubildung von

N-Nitrosomorpholin in der nachfolgenden Oxidation praktisch nicht erfolgt, da die pH-Einstellung darauf beruht, daß Morpholin selektiv entfernt wird. In diesem Fall dient die erfindungsgemäße Bestrahlung dem Zweck, den gewissen, im Verfahren befindlichen Grundpegel an N-Nitrosomorpholin zu zerstören.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die erfindungsgemäße Bestrahlung eine äußerst wirksame Zerstörung des N-Nitrosomorpholins gestattet, und daß die Gegenwart des peroxidischen Oxidationsmittels diese Zerstörung nicht beeinträchtigt.

Die Bestrahlungsleistung kann z.B. 200 bis 500 mJ/cm<sup>2</sup> betragen und ist von der Konstruktion der Lampe und von den Prozeßbedingungen, insbesondere der Temperatur, abhängig. Auch diese Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt ganz ohne zusätzliche Chemikalien aus.

Es sind Arbeitsvorschriften zur quantitativen Analyse von Nitrosaminen bekannt, welche eine UV-Bestrahlung und eine anschließende Bestimmung der entstandenen Nitrite anwenden (D.E.G. Shuker, S.R. Tannenbaum, Anal. Chem., 1983, 55, 2152-2155; M. Rhighezza, M.H. Murello, A.M. Siouffi, J. Chromat., 1987, 410, 145-155; J.J. Conboy, J.H. Hotchkiss, Analyst, 1989, 114, 155-159; B. Büchele, L. Hoffmann, J. Lang, Fresen.J.Anal.Chem., 1990, 336, 328-333). Diese analytischen Arbeitsvorschriften behandeln jedoch nicht die Zerstörung von N-Nitrosomorpholin.

Als peroxidisches Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eingesetzt. Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung mit 30-50 Gew.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eingesetzt. Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird am besten in einer Menge von 0,8 bis 2 Mol pro Mol N-Methylmorpholin eingesetzt.

Das ultraviolette Licht, mit welchem die wäßrige Lösung bestrahlt wird, stammt am besten von einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Diese Niederdrucklampen besitzen ein Intensitätsmaximum bei 254 nm.

Zur erfindungsgemäßen Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe kann die Lampe in den Behälter, welcher das zu behandelnde Prozeßwasser enthält, eingehängt werden. Die Lampe kann aber auch auf eine andere Weise angeordnet werden. Ferner kann die Bestrahlung beispielsweise auch während eines kontinuierlichen Umpumpens der zu bestrahlenden Lösung in einem Dünnfilm-UV-Reaktor vorgenommen werden.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist folgende Schritte auf, daß

- (1) die oben erwähnten, beispielsweise mittels Umkehrosmose konzentrierten Brüden über einen Kationenaustauscher geleitet werden, der Morpholin selektiv adsorbieren kann und sicherstellt, daß der pH-Wert im Bereich von 6,0 bis 9,0 ist, worauf
- (2) das aus dem Kationenaustauscher erhaltene Eluat mit gereinigtem Fällbad des Aminoxidverfahrens vereinigt wird, welches Fällbad 10-30 Gew.-% NMMO enthält, und
- (3) das mit dem Fällbad vereinigte Eluat in einem Eindampfungsreaktor mit dem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu oxidieren und um aufzukonzentrieren, wobei konzentriertes, wäßriges NMMO, das neuerlich in das Aminoxidverfahren rückgeführt wird, und Brüden erhalten werden, welche kondensiert und im Schritt (1) eingesetzt werden.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen NMOR, NMMO, NMM und M stehen für N-Nitrosomorpholin, N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylmorpholin bzw. Morpholin.

## Beispiel 1

7 wäßrige Lösungen (50 ml) mit 284 ppb NMOR, welche pro Liter 6097 mg NMM, 272 mg M und 1085 mg NMMO enthielten, wurden mit HCl/NaOH auf die pH-Werte 4, 6, 7, 8, 10, 12 und 14 gebracht. Danach wurde wäßriges Wasserstoffperoxid mit 30 Gew.-%  $H_2O_2$  in einer Menge zugegeben, um einen Überschuß von 1,3 Mol, bezogen auf NMM, zu erreichen, und 4 Stunden auf 50°C erwärmt. Anschließend wurde die Ausbeute an neu gebildetem NMMO und die Konzentration an NMOR mittels HPLC (siehe Beispiel 2) bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 graphisch dargestellt.

In der Abbildung 1 ist als Abszisse der pH-Wert und als Ordinate die Ausbeute an gebildetem NMMO (% der Theorie) angegeben. Es ist klar zu erkennen, daß im Bereich zwischen 6,0 und 9,0 ein Maximum mit etwa 50% vorliegt. In der Abb. 2 ist als Abszisse ebenfalls der pH-Wert und als Ordinate die Konzentration (in ppb) an NMOR in der Lösung nach Oxidation angegeben. Es ist zu sehen, daß erst ab einem pH-Wert von 8-9 die Bildung des N-Nitrosomorpholins stark ansteigt. Im Bereich zwischen 6,0 und 9,0 ist somit die Bildung von NMMO maximiert und gleichzeitig die Bildung des toxischen N-Nitrosomorpholins minimiert. Dies gilt insbesondere für den pH-Bereich zwischen 7,0 und 9,0.

## Beispiel 2

Eine wäßrige Lösung, welche pro Liter 25 µg NMOR, 2530 mg NMMO, 3923 mg NMM und 30 mg M enthält, wurde zur Oxidation von NMM zu NMMO mit 30%-igem  $H_2O_2$  versetzt (Mol NMM/Mol  $H_2O_2$  = 1/1,2) und in einem UV-Reaktor mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Type Katadyn UV-Strahler EK-36, Nr. 79000; Hersteller: Katadyn) bestrahlt (Wellenlänge: 254 nm). Die Temperatur des Prozeßwassers war 50°C.

Die Konzentration an NMOR wurde mittels HPLC (Säule: Hypersil ODS 250 x 4 mm; 50°C; Laufmittel: A = 0,6% Acetonitril; B = 49,7% H<sub>2</sub>O; Gradient 1 ml/min; 10 min. - 100% A; 7 min - 100% B; Detektor: UV 238 nm) bestimmt.

Innerhalb der ersten 90 Minuten stieg die NMOR-Konzentration auf 45 µg/l an, was auf eine schnelle Reaktion des in der Lösung befindlichen M zurückzuführen ist. Anschließend nahm die Konzentration an NMOR jedoch stark ab. Nach 6 Stunden war kein NMOR mehr nachweisbar.

Nach einer Gesamt-Oxidationszeit von 20 Stunden enthielt die Lösung 5386 mg NMMO/Liter. Dies entspricht einer Ausbeute von 62% der Theorie.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid in Wasser, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte, daß
  - (a) eine wäßrige Lösung vorgesehen wird, welche N-Methylmorpholin und Morpholin enthält und einen pH-Wert zwischen 6,0 und 9,0 aufweist, wonach
  - (b) diese wäßrige Lösung mit einem peroxidischen Oxidationsmittel behandelt wird, um N-Methylmorpholin zu N-Methylmorpholin-N-oxid zu oxidieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt (a) eine wäßrige Lösung eingesetzt wird, die zur Einstellung des pH-Wert über einen Kationenaustauscher geführt wurde, welcher Morpholin absorbieren kann.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kationenaustauscher Carboxylgruppen aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kationenaustauscher Sulfonsäuregruppen aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung während oder nach der Behandlung mit dem peroxidischen Oxidationsmittel mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, das im wesentlichen eine Wellenlänge von 254 nm aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das ultraviolette Licht von einer Quecksilber-Niederdrucklampe stammt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Lösung, welche Morpholin und N-Methylmorpholin enthält, Prozeßwasser aus dem Aminoxidverfahren eingesetzt werden.



1/1

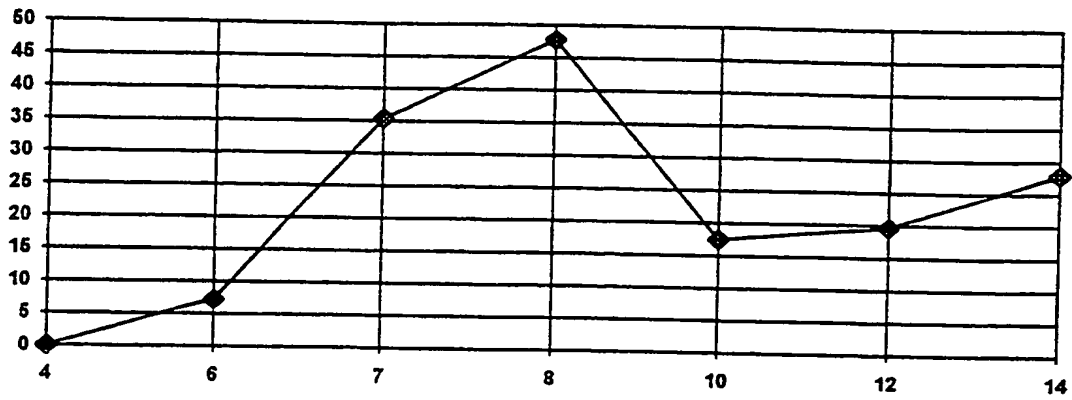


Abb. 1

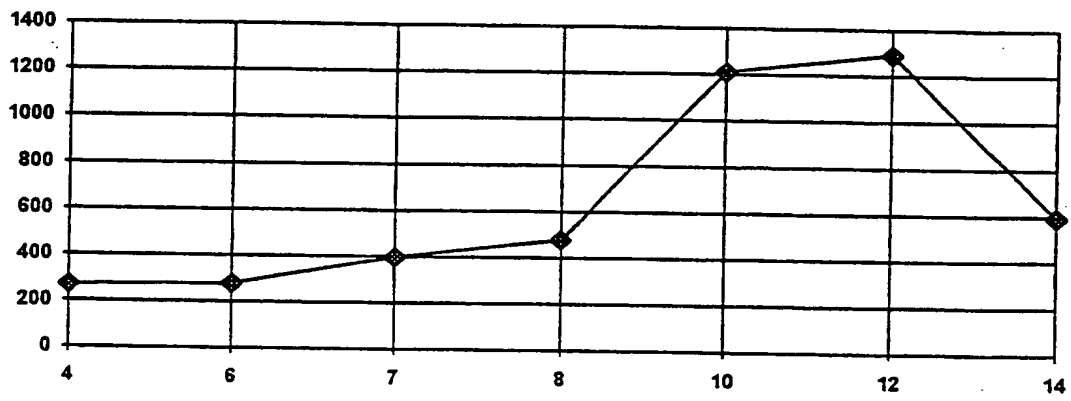


Abb. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PC1/AT 96/00150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08B1/00 D01F2/00 D01F13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	No relevant documents disclosed -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 1996

Date of mailing of the international search report

3 0. 10. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/AT 96/00150

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08B1/00 D01F2/00 D01F13/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08B D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	Keine einschlägigen Dokumente gefunden -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30. 10. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

THIS PAGE BLANK (USPTO)